

る。

なお、本発明における数平均粒子径および粒子径分布は、電子顕微鏡写真上にて100個の粒子の粒子径を測り算して算定して求めた。

本発明で使用する被覆形成材は、粒子径は、母粒子の数平均粒子径の1/5以下、好ましくは1/10以下、さらに好ましくは1/20以下の数平均粒子径を有する。粒子径の数平均粒子径が母粒子の数平均粒子径の1/5を超えると母粒子表面に均一かつ十分な厚みを持った被覆層を形成することができない。

本発明で使用する粒子径の範囲については特に制限はなく、母粒子のマイクロカプセル化の目的によって被覆物質あるいは無被覆物質のなかから適宜選択することができ、例えば、母粒子に導電性を付与する場合、粒子径としてはカーボンブラックの如く、ニッケル、銅、アルミニウム、鉄などの各種金属材料、ヨウ化銀、酸化亜鉛などの各種金属材料、ポリアセチレン、ポリビニル、ポリチエニレンなどの導電性ポリマーを使用すること

10G、ペンジジンイエローG、ペンジジンイエローGR、キアリジンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ
着色顔料
赤口顔料、モリブデンオレンジ、パーマネントレンジGR、ビラジロンオレンジ、ハルカンオレンジ、インゲンズレンアリアントオレンジGR、ペンジジンオレンジG、インタスレンアリアントオレンジGK
系色顔料
ベンガラ、カドミウムレド、鉛黄、酸化水銀
カドミウム、パーマネントレドGR、リソールレド、ビラジロンレド、ウチンダレド、カルシウム藍、レーキレドD、アリアントカーミン6B、エオジンレーキ、ローゼンレーキB、アリザリンレーキ、アリアントカーミンB
系色顔料
マンガン藍、フアストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ

好ましくは1~25 μ mで、 $S_n \pm 20\%$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の70重量%以上、好ましくは80重量%以上、更に好ましくは90重量%以上を占めるような粒子径分布を有する微粒子を使用すると、均一な粒子径を有するマイクロカプセル化被覆材が必要とされる用途に好適なマイクロカプセル化被覆材を得ることができ、本発明の母粒子としては上記ポリマー粒子の他に、数平均粒子径が1~200 μ mの範囲にある被覆材、樹脂、食品、香料、染料、顔料、金属材料なども使用することができ、

また、多孔性粒子に被覆物質または固体被覆材を形成した後は、この多孔性粒子を母粒子として使用すると、上記被覆物質または固体被覆材を内蔵に含んだマイクロカプセル化被覆材が得られる。なお、本発明における上記被覆材の被覆材は必ずしも、粒子表面ならびに細孔内部にのみ形成される必要はなく、むしろ付着などを意味するものであり、この被覆および被覆材は従来公知の方法、例えば各種塗料によって塗布することができ、

また、母粒子が導電性であることでこれを被覆材によって電気抵抗を高くして導電性を付与しない場合、粒子径としてはポリマー粒子、好ましくは導電性被覆材を使用するのがよい。この熱可塑性被覆材としては、上記ビニル系ポリマーのなかから目的に応じて適宜選択することができ、なお、本発明で使用する粒子径としては、母粒子同数平均粒子径の均一なものを採用するのが好ましい。

また、母粒子のマイクロカプセル化の目的が粒子の着色の場合、着色粒子径として次のような材料を使用することができ、

系色顔料
カーボナブラック、アセチレンブラック、ランブラック、アリアントブラック、マグネタイ
系色顔料
炭粉、顔料、カドミウムイエロー、酸化水銀藍、メチルバイオレットイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエロー、ハンザーイエローG、ハンザーイエロー

-212-

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用する母粒子の数平均粒子径 S_n は、1~200 μ m、好ましくは1~100 μ m、さらに好ましくは2~50 μ mである。数平均粒子径 S_n が1 μ m未満では、粒子の高濃度化による効果エネルギーが不十分で被覆層の形成が困難になる上、粒子同士の間隙が狭くなり、粒子を密に並列させて、その表面に被覆層を形成することが困難になる。一方、数平均粒子径 S_n が200 μ mを超えると、微粒子としての特性が失われてしま

う。本発明で使用する母粒子としては、上記条件を満足するものであれば被覆物質および無被覆物質のいずれも採用可能であり、被覆物質としてのマイクロカプセル化被覆材の使用目的などによって適宜選択することができ、被覆物質の代表例としては、例えば金属被覆材（ポリマー）を挙げることができ、特に、ビニル系ポリマーが好ましく、その製造に使用するビニル系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチ

レン、エチルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジアルファクレート、7-リルアクリレート、アリルメタクリレートなどの共重合可能なモノマーとの共重合体も採用することができ、

本発明の特定範囲の数平均粒子径を有するポリマー粒子は、例えば上記のビニル系モノマーの重合体、あるいはポリマー-ハロゲン化炭素の割合によって調整することもできる。

母粒子は、母粒子を有するマイクロカプセル化被覆材が形成される場合には、均一な粒子径を有する母粒子を用い、このように母粒子は、特許公開第7-24369号公報記載の被覆材配合法、リナーナル オブポリマー-サイエンス ポリマーレター エディション (J. Polym. Sci., Polymer Letter Ed.) 記載の配合方法、あるいは本発明者等が先に提案した配合方法（特開昭61-215602、同61-215603、同61-215604）によって調整されることができ、例えば、数平均粒子径 S_n が1~100 μ m、

-211-

(問題点を解決する手段)

本発明者らは、上記問題を解決するため被覆形成材を作った結果、母粒子と粒子とを気中で混合することによって容易に目的を達成できることを知り、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

本発明の第一の発明は、数平均粒子径 S_n が1~200 μ mの母粒子と数平均粒子径が母粒子の数平均粒子径の1/5以下である被覆形成材とを混合して母粒子とを気中で混合して得られる、母粒子と被覆形成材との被覆層を形成することである。

本発明の第二の発明は、数平均粒子径 S_n が1~200 μ mの母粒子と数平均粒子径が母粒子の数平均粒子径の1/5以下である被覆形成材とを混合して母粒子とを気中で混合して得られる、母粒子と被覆形成材との被覆層を形成することである。

本発明の第三の発明は、数平均粒子径 S_n が1~200 μ mの母粒子と数平均粒子径が母粒子の数平均粒子径の1/5以下である被覆形成材とを混合して母粒子とを気中で混合して得られる、母粒子と被覆形成材との被覆層を形成することである。

-211-

特開昭63-240937(6)

ると、子位子阿士の融合位子が生成しやすくなり、好ましくない。

[illegible]

極めて低分子量の縮った位であった。

このポリを水洗、乾燥して得られた粒子80%を母粒子とし、これに酢素短母粒子が約0.2 μm の「カーボンブラック40」（三波化成（株）製）10%と酢素短母粒子が0.15 μm のポリメチルメタクリレート（p-MMA）粉体（商品名がP-1451、昭和化学（株）製）10%を添加して母粒子として混合し、この混合物を内容量4%のハイブリダイザー-NHS-1型（東京機械製作所（株）製）を使用して、互に平均粒径（粒径数）の異なる78 μm /秒で分散処理したところ、母粒子の表面にカーボンブラックとp-MMAとの均一な被覆層が形成された。これをアセトンで洗った（なお、処理後のハイブリダイザー内筒の温度は約80℃であった）。

得られたミキロカプセル化母粒子をスライドガラスはさんでみることによって被覆層の厚さは、0.05 μm 程度が十分であったことがわかった。また、このミキロカプセル化母粒子は、酢素短母粒子が10.0 μm の均一な粒子であり、電気抵抗は7

-214-

電話 63-240937 (5)

の他、酸化鉄、各種フエライトを使用することが
できる。

また、目的に応じて、蛍光物質、ヒドロキシア
バタイト、ジルコニアなどの各種難燃材料を被覆
形成感応の子粒子として使用することもできる。

以上の上質型形成用市松子は、単独使用に
限られず、二粒以上を組合せて使用すること
ができる。特に、無難性質のように耐湿性に
優れたものを使用する場合、この上質型と機可
型とを同時に使用すると、耐湿性の形成
が良好となつて好ましい。また、二粒以上の合
用型と配合組合せも使用可能であり、この場合、
その少なくとも1個が機可型以上質型であるこ
とが好ましい。

なお、子粒子が、例えば熱可逆性樹脂粒子のみからなる場合、一回のカラセル化処理によって反可逆性樹脂を形成させるためには、2回以上の熱可逆性樹脂からなる結合粒子を使用するのが好ましい。これは、母粒子表面での第一の子粒子同士との熱重疊的接触によって直に樹脂層が得られない

子と母親または客側面と出現して、母子面に開閉可能な面エネルギー発生し、このエネルギーによって母体表面あるいは母子表面にある母子値子が反作用されて表面が母体表面に形成され、マイクログラフされるものとされる。本装置の方法としては上記のとおり、母体と子と母子面の関係性を試みてはいるが、この式と子と母子面の関係性によって母体と子との結合を防止し、試中での試面によって母体と子との結合を形成し、母体と子との面々々の面々に均一な面面を形成するものとしておける。なお、従来の面面を形成するものには自然乳球を使用するものと子の面々の面々々の面々に均一な面面を形成するものがある。

本発明の方法における炭化層の厚さは15m/秒以上、好ましくは30m/秒以上、さらに好ましくは40~150m/秒である。炭化層の厚さは15m/秒より低いと、無炭層を形成することができない。なお、十分なエネルギーを得ることは、特に炭化層の厚さの上限については、特に制限はないが、使用される炭源、エネルギー源などの点から自ずと決定される。

-213-

本報已刊

以育、コバルトアル、アルカリアルレーキ、
 全既フタロシニンアル、フタロシニンアル
 一部分に炭化物、フタロシニカスアル、イン
 シンズレンアルBC

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリー
ンB、マウカイトグリーンレーキ、ファイナル
イエローグリーン

白色顔料
重鉛、酸化チタン、アンチモン白、酸化亜鉛
赤顔料

パラライト砂、炭酸バリウム、クレー、シリカ、

母粒子の荷電性を加減することを目的とする増
舎、粒子として、ニグロシン、メチレンブル
一、ローズベンガン、キノリニイエロー、ウルト

また、母粒子に磁性を付与することを目的とす

のに対して、同様の手段子を用いると上記のような手段子の動意的反義性も保証されるものと考えられる。また、手段子として、母語子の語法を考慮する必要があるのは明証である。手段子と手段子の間接的な関係は、手段子と手段子の間の直接的な関係によって、手段子の母語子への行動が容易となり、一因の力による文化変遷によつて親い環境が形成でき、また親的手段子を少ない使用回数で済ませるのと同様である。

また、同一様または異なる性別の子供を用いてマイクログリアを組織実体し、免疫の強弱を調べた。その結果、免疫の強弱は性別によって異なることがわかった。

本見解の方法によって母粒子の表面に子粒子の
殻面を形成させるには、先ず母粒子と子粒とを
結合し、次いでこれら母粒子と子粒とを同時に
付着の管内で気相中で殻形成によって処理され
させる。この処理過程によって、母粒子同士は接
触せず、母粒子と子粒とは密着して結合する。

-213-

実施例6

母粒子の使用量を18.6gから10.0gに変更し、また子粒子としてポリスチレン粉末3.4gの代わりに同じポリスチレン粉末1.0gと数平均粒子径0.15μmのステレン-メタクリル共重合体(重量比95:5)1.0gとの混合粒子を使用した以外は実施例3と同様にマイクロカプセル化粒子を得た。

このマイクロカプセル化粒子の数平均粒子径S_nは8.1μmであり、S_n±20%の範囲の粒子を有する粒子は全体の95.5重量%を占め、子粒子に由来する粒子径が1μm以下の粒子、即ち残留粒子の値は全体の0.1重量%であった。

このマイクロカプセル化粒子の表面は上記の熱可塑性樹脂で被覆されているため電気抵抗は5×10¹⁰Ω・cmと高く、初電値は-38μC/gであった。

このマイクロカプセル化粒子をトナーとして用い、実施例3と同様に顕像テストを行ったところ、カブリが得られた。

実施例8

母粒子としての数平均粒子径が70μmの粒粉(日本煉炭(株)製E.F.V.)4.00gと、子粒子としての数平均粒子径0.3μmの実例1で使ったと同じポリスチレン(p-ST)粉末2.0gと数平均粒子径0.25μmの実例1で使ったと同じp-MMA粉末2.0gとの混合粒子とを混合し、実施例1で用いたと同じ割合を使用して樹脂の同電値4.5m/秒で15分間処理したところ、数粒子表面がポリマーで均一に被覆されたマイクロカプセル化粒子が得られた。

このマイクロカプセル化粒子を電子写真の成分のキャリアーとして使用したところ寿命の長い顕像が得られた。

実施例9

数平均粒子径が10μmで実例1(水屈入ボロシメータ)によりポアサイズ0.05μm以下の空孔部から算出した空孔率60%の多孔シリニルベンゼン粒子にシリロネール(和光化学工業(株)製)をしみこませたものを母粒子とし

られた。このトナーを用いて電写機「PC-12」(キヤノン(株)製)で顕像したところ、カブリがなく、10本/mmの解像度が得られ、脱膜も良好であった。

実施例10
実施例1においてハイブリダイザーを使用する代わりに、ボールミルを使用して6時間処理する以外は実施例1と同じ操作を行った。

得られた粒子を電写機電子顕微鏡で観察したところ、被覆層は形成されていたが、母粒子は割れていて、球状粒子は得られなかった。

実施例5

カーボンブラックの代わりに数平均粒子径が約0.35μmのニッケル粉(Ni Fine Powder(3030)、三井金属鉱業(株)製)3.0gを使用したほかは、実施例1と同様にマイクロカプセル化粒子を得た。

このマイクロカプセル化粒子は、数平均粒子径が10.0μmの均一な粒子であり、電気抵抗は0.150・cmであった。

ろ、カブリがなく、10本/mmの解像度が得られ、脱膜も良好であった。3万枚ラングナテスト後も良好な顕像が得られた。

実施例7

母粒子の使用量を18.6gから12.0gに変更し、子粒子として数平均粒子径1μm以下に予め切粉した黄色染料(オリエント化学(株)製OP-LAS RED330)1.5gと数平均粒子径0.15μmのステレン-アクリル共重合体(体積比30%との混合粒子)を使用し、また樹脂の同電値7.5m/秒で5分間処理した以外は、実施例3と同様にマイクロカプセル化を行ったところ、母粒子表面に染料が吸着された黄色トナーが得られた。

この黄色トナーの数平均粒子径は7.8μm、電気抵抗は1×10¹⁰Ω・cm、帯電値は18μC/gであった。

この黄色トナーを用いて実施例3と同様に顕像テストを行ったところ、カブリは全くなく、8本/mmの解像度で良好な顕像が得られた。

品にて3分間処理したところ、母粒子の表面にカーボンブラックとp-MMAとが均一に被覆した被覆層が形成されている。このマイクロカプセル化粒子のうち、6.1~9.1μmの範囲の粒子を有する粒子が全体の92.5重量%を占めていた。なお、p-MMA粒子に由来する小粒子、即ち残留粒子の値は全体の0.5重量%以下であった。

実施例3

実施例2で得られた均一な粒子を有するマイクロカプセル化粒子(カーボン被覆層形成ポリマー粒子)を母粒子として、この母粒子18.6gに対して被覆層形成用の子粒子として数平均粒子径0.2μmのポリスチレン(p-ST)粉末3.0gと、混合し、この混合物を実施例2で用いたと同じ割合を使用して、樹脂の同電値8.4m/秒で5分間処理したところ、母粒子表面がポリスチレン被覆層で被覆されたマイクロカプセル化粒子が得られた。このマイクロカプセル化粒子の数平均粒子径S_nは8.1μmであり、S_n±20%の範囲の粒子を有する粒子は全体の92.5重量%を占め、子粒子に由来する粒子径が1μm以下の粒子、即ち残留粒子の値は全体の0.1重量%であった。

このマイクロカプセル化粒子の表面は上記の熱可塑性樹脂で被覆されているため電気抵抗は5×10¹⁰Ω・cmと高く、初電値は-38μC/gであった。

実施例4

実施例2でカーボンブラック1.0gを使用する代わりに粒子径が0.3~0.5μmのマグネサイト(商品名EPT5000東田工業(株)製)6.0gを使用した以外は実施例2と同様に母粒子表面にマグネサイトとp-MMAとからなる被覆層が形成された、数平均粒子径7.6μmのマイクロカプセル化粒子を得た。

この粒子を母粒子として、この母粒子15.0gと数平均粒子径0.2μmのポリスチレン粉末1.8gと数平均粒子径0.5μm以下に予め切粉したニクロン染料(商品名BONTON N-07)オリエント化学工業(株)製)2.8gとを混合し、この混合物を実施例2で用いたと同じ割合で、樹脂の同電値8.0m/秒で5分間処理したところ、電気抵抗が4×10¹⁰Ω・cmと高く、帯電値が+8μC/gである正帯電性トナーが得

×10¹⁰Ω・cmと低いので、母電圧スベーターとして使用することを得た。

実施例2

実施例1と同様にモノマー組成がステレン/アクリル共重合体でガラス転移温度が50℃、分子重量M_n=1.8万、M_w=4.6万のポリマー粒子を製造した。この粒子は数平均粒子径が7.8μm、5.6~9.4μmの範囲の粒子を有する粒子が全体の95.5重量%を占めるような粒子を分布(粒子径の標準偏差が数平均粒子径の5%)を有する、極めて粒子径の揃った粒子であった。この粒子を水液、乾燥して得られた粒子80gを母粒子とし、これに数平均粒子径約0.02μmの「カーボンブラックMA600」(三井化成(株)製)1.0gと数平均粒子径0.15μmのポリメタクリレート(p-MMA)粉末(商品名MP-1451、煉炭化学(株)製)1.0gとを被覆層形成用の子粒子として混合し、この混合物をハイブリダイザーNHS-1型を使用して、樹脂(被覆層)の同電値8.4m/秒で5

分間処理したところ、母粒子表面がポリスチレン被覆層で被覆された、数平均粒子径が2×10¹⁰Ω・cmと高く、初電値が-22μC/gである負帯電性トナーが得られた。

このトナーを用い、電写機「FT-4045」(リコー(株)製)で電写テストを行ったところ、カブリがなく、10本/mmの解像度が得られ、脱膜も良好であった。3万枚ラングナテストで得られたマイクロカプセル化粒子の切面を拡大写真(原倍:×7500)を第1図に示すが、この拡大写真からマイクロカプセル化粒子の構造は内部から外部に向かって母粒子/カーボンブラック+ポリマー被覆層/ポリマー被覆層とからなっていて、母粒子を芯部として、これに二層被覆層が形成されていることが分かる。

特開第63-24037(9)

いた。なお、炭用子粒子は由來する0.5 μ m以下の小粒子の量は全体の3.5重量%であった。母粒子のマイクロカプセル化は十分に行われていたため、子粒子と母粒子とは同一種であるため炭用子粒子の量がや多かった。

実施例11

子粒子としてポリスチレン微体18gおよび炭用子として同じp-MMA微体20gを用いた以外は実施例6と同様にしてマイクロカプセル化炭用子を得た。

このマイクロカプセル化炭用子の炭平均粒子径S₀は8.4 μ mで、S₀±20%の範囲の粒子径を有する粒子は全体の93重量%であった。なお、子粒子に由來する1 μ m以下の小粒子の量は全体の0.5重量%であった。

子粒子として2種類の炭用樹脂形成材料からなる炭用子を用いて子粒子を厚く被覆しても、炭用子小粒子の量が少なくなることが分かった。

(発明の効果)

本発明の方法によれば、従来の方法のように母粒

を用いた。この母粒子110gと子粒子としての炭平均粒子径0.15 μ mの実施例1で炭化したのと同じポリスチレン微体20gと炭平均粒子径0.15 μ mの実施例1で炭化したのと同じp-MMA微体20gの混合粒子とを混合し、炭化例1と同様の装置を用いて得た炭用樹脂80m/秒で10分間炭化を行いマイクロカプセル化炭用子を得た。

このマイクロカプセル化炭用子の炭化率は十分な炭化率を有し、炭化後の劣化率として2ヶ月以上使用することができた。

実施例10

子粒子としてp-MMA微体の代わりに母粒子と同一様のスチレン/ブチルアクリレート(ガリ)スチレン比50℃)共重合体で粒子径が0.13 μ mである炭粒子10gを用いた以外は実施例2と同様にしてマイクロカプセル化炭用子を得た。

このマイクロカプセル化炭用子の炭平均粒子径S₀は7.2 μ mであり、S₀±20%の範囲の粒子径を有する粒子が全体の87重量%を占めて

子を得たり、炭化させることなく、その炭化に均一に、かつ炭化炭用樹脂を炭化することができ、このマイクロカプセル化炭用子は燃料、炭、電子材料、電子写真、生化学用樹脂、化粧品、医薬品、樹脂、食品などの広い分野に使用することができ、特に、電子写真の分野では、解像度が高く、良好な画質が得られるトナーとして有効に利用することができる。

4. 炭化の炭化率

第1図は、炭化例3で炭化された炭用樹脂炭用子を有するマイクロカプセル化炭用子の炭化率の炭化率である。



図1 炭

特許出願人 日本合成ゴム株式会社
代理人 井理士 中 居 雄 三